

ACIDI E BASI

ARRENIUS: - Acido è una sostanza che in soluzione acquosa produce ioni idrogeno (H^+)
- Base è una sostanza che produce ioni ossidrili (OH^-)

BRÖNSTED: - Acido è una sostanza che può donare protoni
- Base è una sostanza che può accettarli
Per cui una sostanza acida che cede un protone diventa in grado di accettarlo e quindi una base coniugata e viceversa

LEWIS: - Acido è una sostanza capace di accettare una coppia di elettroni
- Base è una sostanza capace di cedere una coppia di elettroni

EQUILIBRI ACIDO-BASE

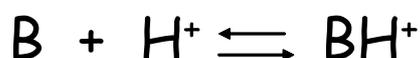
Acido



$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]}$$

K_a grande = acido forte
 K_a piccola = acido debole

Base



$$K_b = \frac{[BH^+]}{[B][H^+]}$$

K_b grande = base forte
 K_b piccola = base debole

Acidi e basi fortissimi sono quelle sostanze per le quali non è possibile misurare la K_{eq} perché molto grande: queste sostanze si ritengono completamente dissociate.

Dissociazione dell'acqua



Da cui:

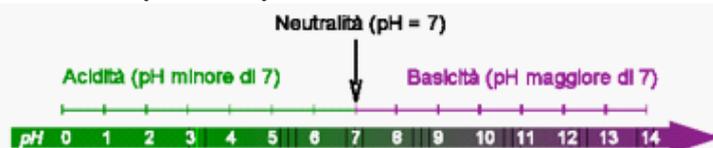
$$K_w = [\text{OH}^-] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{poichè } [\text{H}_2\text{O}] = 1 \quad (\text{attività unitaria}).$$

$$\text{A } 25^\circ\text{C} \quad K_w = 10^{-14} \quad \text{ovvero } [\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

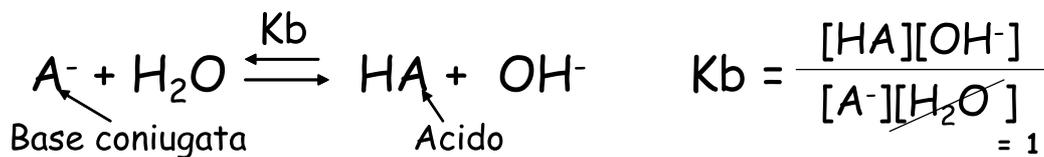
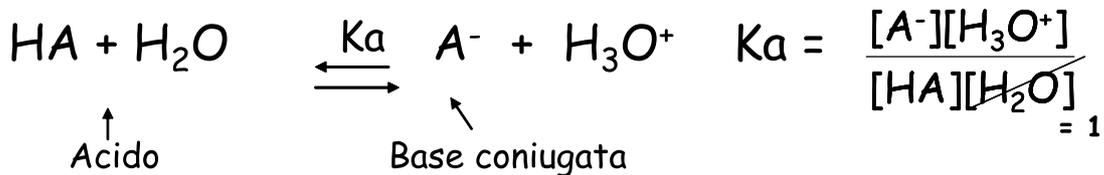
$$-\log_{10} 10^{-7} = 7 \quad \text{ed essendo } \boxed{-\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH}}, \quad -\log[\text{OH}^-] = \text{pOH}$$

e $-\log K = \text{pK}$
 si avrà che pH e pOH dell'acqua sono uguali a 7 e inoltre:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$



Acidi e basi in acqua



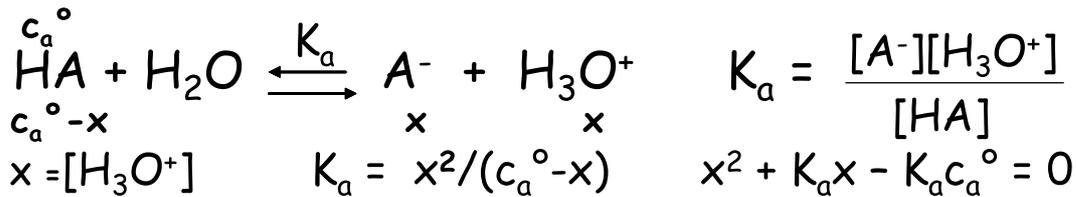
$$K_a \times K_b = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}][\text{OH}^-]}{[\text{HA}][\text{A}^-]} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 10^{-14}$$

Quindi $K_a \times K_b = K_w$ e

$$\text{p}K_a + \text{p}K_b = 14$$

valida per acidi e basi coniugate!!!!

pH di una soluzione di un acido (HA)

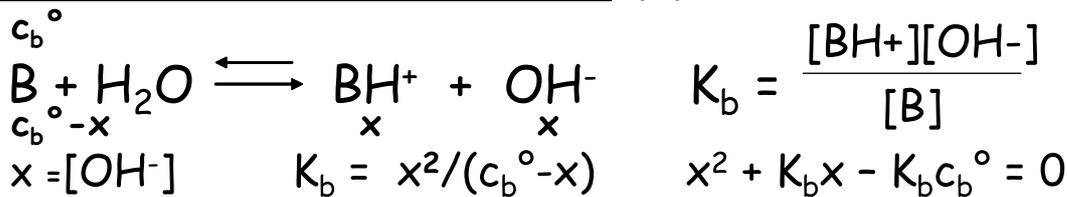


Trascurando x come termine additivo si ha

$$x = \sqrt{K_a c_a^\circ}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c_a^\circ} \quad -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log c_a^\circ$$

pH di una soluzione di una base (B)



Trascurando x come termine additivo si ha

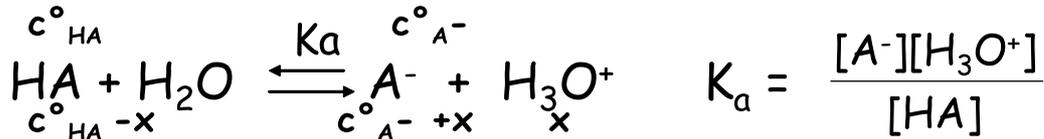
$$x = \sqrt{K_b c_b^\circ}$$

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_b^\circ} \quad -\log[\text{OH}^-] = \text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \log c_b^\circ$$

Essendo $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$ si avrà $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \log c_b^\circ$

ed essendo anche $\text{p}K_b = 14 - \text{p}K_a$ $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_a + \frac{1}{2} \log c_b^\circ$

pH di una soluzione tampone



$$K_a = \frac{(c_{\text{A}^-}^\circ + x) x}{c_{\text{HA}}^\circ - x} \quad \text{e trascurando } x \text{ come termine additivo}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a c_{\text{HA}}^\circ / c_{\text{A}^-}^\circ \quad \text{pH} = \text{p}K_a - \log c_{\text{HA}}^\circ / c_{\text{A}^-}^\circ$$

Quando $c_{\text{HA}}^\circ = c_{\text{A}^-}^\circ$ si ha $\text{pH} = \text{p}K_a$ pH del tampone

Ogni coppia acido-base coniugata produce una soluzione tampone il cui pH è intorno al valore della $\text{p}K_a$ della coppia

La soluzione si chiama Tampone perché il pH della soluzione che contiene nmoli quasi uguali di acido e della base coniugata, non si sposta molto dal valore della $\text{p}K_a$ per aggiunta di acidi o basi fortissime. (vedi esempio)

Esempio di soluzione tampone

Una soluzione tampone è costituita da 0.1 moli di HAc e 0.1 moli di Ac⁻ in un litro di soluzione (pK_a_{HAc} = 4.8)

Calcolare il pH della soluzione.

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log \frac{c^\circ_{\text{HA}}}{c^\circ_{\text{A}^-}} \text{ per cui essendo } c^\circ_{\text{HA}} = c^\circ_{\text{A}^-} \text{ pH} = 4.8$$

Se alla soluzione vengono aggiunte 0.01 moli di H⁺, come varia il pH?

$$\text{pH} = 4.8 - \log \frac{0.1 + 0.01}{0.1 - 0.01} = 4.8 - \log 0.11/0.09 = 4.8 - \log 1.222 \\ = 4.8 - 0.09 = 4.71$$

Infatti 0.01 moli di H⁺ reagiscono completamente con 0.01 moli di A⁻ per dare 0.01 moli di HA che si sommano alle 0.1 per dare 0.11 moli di HA e le moli di A⁻ diventano 0.1 - 0.01 = 0.09

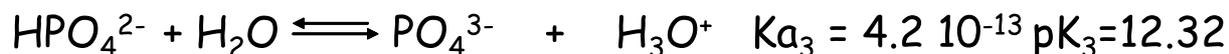
Se le 0.01 moli di H⁺ fossero state aggiunte al litro di acqua il pH sarebbe stato $\text{pH} = -\log 0.01 = -\log 10^{-2} = 2$

La soluzione tampone quindi ha tamponato il pH intorno al valore 4.8.

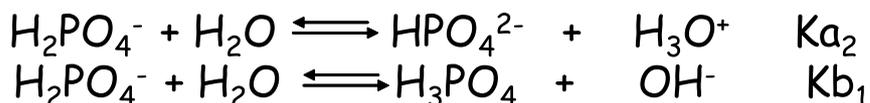
Se alla soluzione fossero state aggiunte 0.01 moli di OH⁻ il pH sarebbe diventato: $\text{pH} = 4.8 - \log 0.09/0.11 = 4.8 - \log 0.82 = 4.8 + 0.09 = 4.89$

Se le 0.01 moli di OH⁻ fossero state aggiunte al litro di acqua il pH sarebbe stato $\text{pH} = 14 - \log 0.01 = 12$

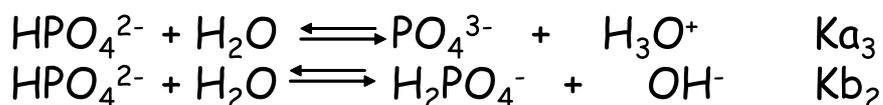
Acidi poliprotici - Es. H₃PO₄



Le specie intermedie degli acidi poliprotici sono anfotili o anfiprotici
Ovvero si comportano sia da acidi che da basi



$$\text{pH} = (\text{pK}_{a1} + \text{pK}_{a2}) / 2$$



$$\text{pH} = (\text{pK}_{a2} + \text{pK}_{a3}) / 2$$

pH di un anfolita

Es.

Per l'anfolita H_2PO_4^- si instaurano gli equilibri di prima e seconda dissociazione di H_3PO_4 quindi moltiplicando le due K_a si avrà:

$$K_{a_1} \times K_{a_2} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} \times \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$
$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = K_{a_1} \times K_{a_2}$$

Quando la concentrazione dell'anfolita non è piccola le concentrazioni delle due specie da esso prodotte si possono ritenere uguali e quindi il loro rapporto sarà uguale a 1, per cui si avrà:

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 = K_{a_1} \times K_{a_2} \quad \text{e quindi} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_1} \times K_{a_2}}$$

$$\text{pertanto: } \text{pH} = (\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}) / 2$$

Le $\text{p}K_a$ da scegliere, quando le specie anfolite derivate dallo stesso acido sono più di una, sono quelle relative agli equilibri che contengono la specie anfolita messa in soluzione

Potere Tamponante

Il numero di mL di soluzione 0.1M di acido fortissimo (o di base fortissima) necessario per far diminuire o (aumentare) di una unità il pH di un litro della soluzione in esame. $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$

Il potere tamponante è direttamente proporzionale alla concentrazione assoluta della coppia tampone (C°) ed è massimo nei due sensi

$$\text{se } C^\circ_{\text{HA}} = C^\circ_{\text{A}^-}$$

Il potere tamponante non considera quindi il pH a cui la soluzione è tamponata, ed ha lo stesso valore per le varie coppie acido base, se sono alla stessa concentrazione.

Il pH della soluzione tampone dipende dalla K_a della coppia presa in considerazione, il potere tamponante dipende dalla sua concentrazione

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log c^\circ_{\text{HA}} / c^\circ_{\text{A}^-}$$

pH della soluzione tampone

potere tamponante

Esempio di calcolo del potere tamponante

Da $\text{pH} = \text{pKa} - \log c^{\circ}_{\text{HA}}/c^{\circ}_{\text{A}^-}$ perché il pH, per aggiunta di un numero di moli x di HCl, diminuisca di una unità rispetto alla pKa deve essere:

$$\text{Per } c^{\circ}_{\text{HA}} = c^{\circ}_{\text{A}^-} = 1\text{M}$$

$$1 + x/1-x = 10$$

$$1+x = 10(1-x)$$

$$1+x = 10 - 10x$$

$$10x + x = 10 - 1$$

$$11x = 9$$

$$x = 9/11 = 0.81$$

$$\text{per } c^{\circ}_{\text{HA}} = c^{\circ}_{\text{A}^-} = 0.1\text{M}$$

$$0.1 + x/0.1-x = 10$$

$$0.1 + x = 10(0.1 - x)$$

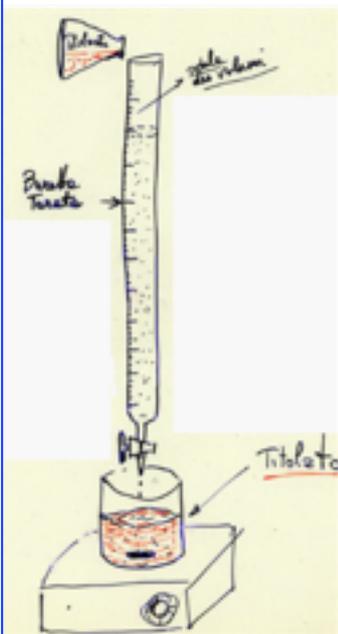
$$0.1 + x = 1 - 10x$$

$$10x + x = 1 - 0.1$$

$$11x = 0.9$$

$$x = 0.9/11 = 0.081$$

TITOLAZIONI ACIDO-BASE



Esperimento per la determinazione della concentrazione di un acido (o una base), nota la concentrazione di una base (o un acido) fortissimi usati come titolanti.

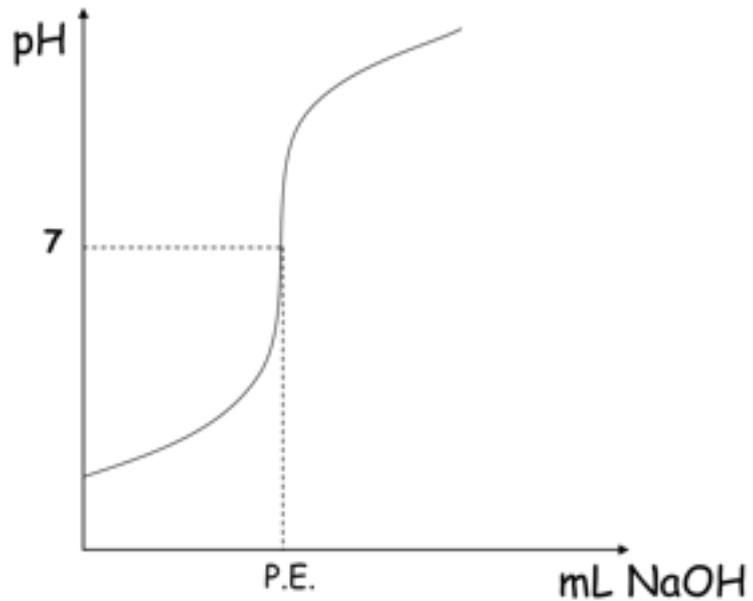
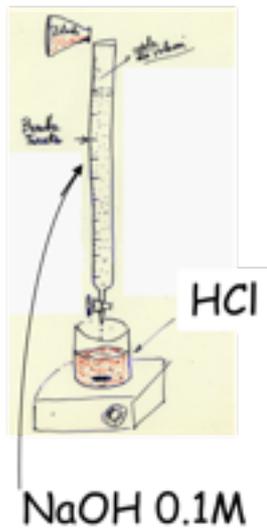
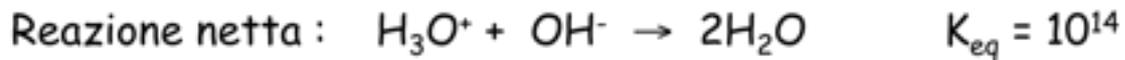
Per giungere a questa determinazione si usa una strumentazione come in figura, ponendo nella "buretta tarata" una soluzione a concentrazione (titolo) nota e aggiungendo volumi noti successivi (aprendo e chiudendo il rubinetto) in un bicchiere in cui si pone un volume noto della soluzione a concentrazione incognita.

E' inoltre essenziale acquisire un segnale che avvisi quando si raggiunge il punto equivalente (PE), ovvero quando si è aggiunto il volume di titolante che contiene lo stesso numero di equivalenti presenti nel bicchiere dove è il "titolato". $n_{\text{eq titolante}} = n_{\text{eq titolato}}$

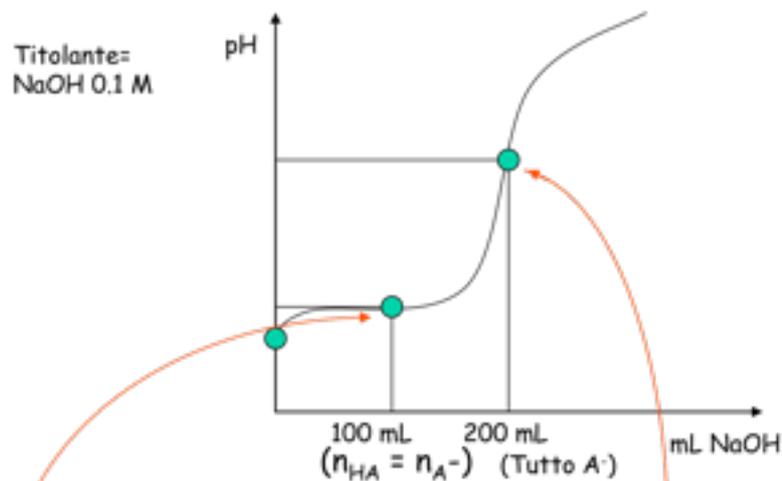
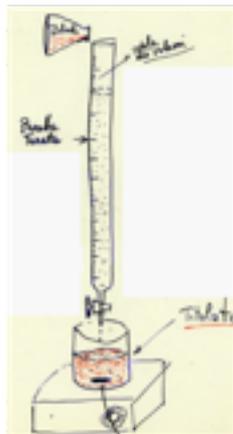
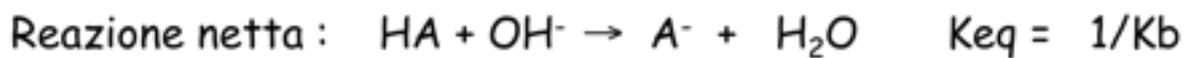
Si ricordi che nel caso delle titolazioni acido-base $n_{\text{eq}} = n_{\text{moli}}$ perché i protoni vengono liberati uno alla volta con K_{eq} diverse.

A questo punto, note le moli di titolante si saranno così determinate le moli di titolato, e quindi, noto il volume iniziale posto nel bicchiere, si determinerà la concentrazione della soluzione incognita.

Titolazione Acido Fortissimo-Base Fortissima (nessuna K_{eq} !)



Titolazione Acido debole con Base Fortissima



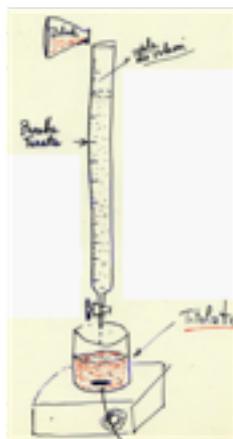
Titolato:
200 mL HA 0.1M

$\text{pH}_{\text{iniziale}} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log c_{\text{HA}}^{\circ}$

$\text{pH}_{\text{metà titolazione}} = \text{pK}_a$

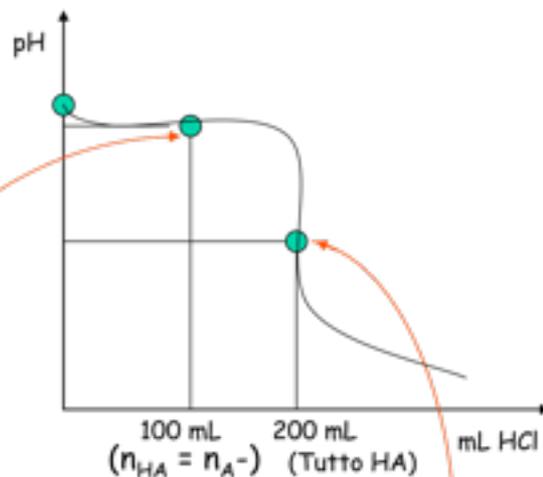
$\text{pH}_{\text{finale}} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log c_{\text{A}^-}^{\circ}$

Titolazione Base debole con acido Fortissimo



Titolante=
HCl 0.1 M

Titolato:
200 mL A⁻ 0.1M

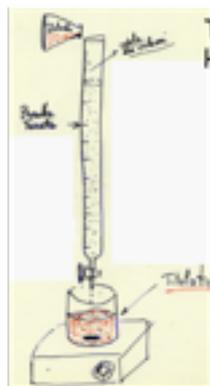
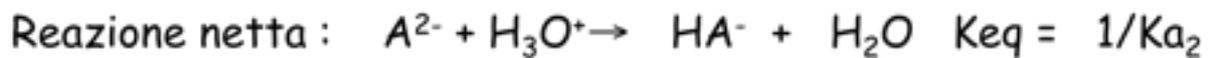


$$pH_{\text{iniziale}} = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log c_{A^-}^{\circ}$$

$$pH_{\text{metà titolazione}} = pK_a$$

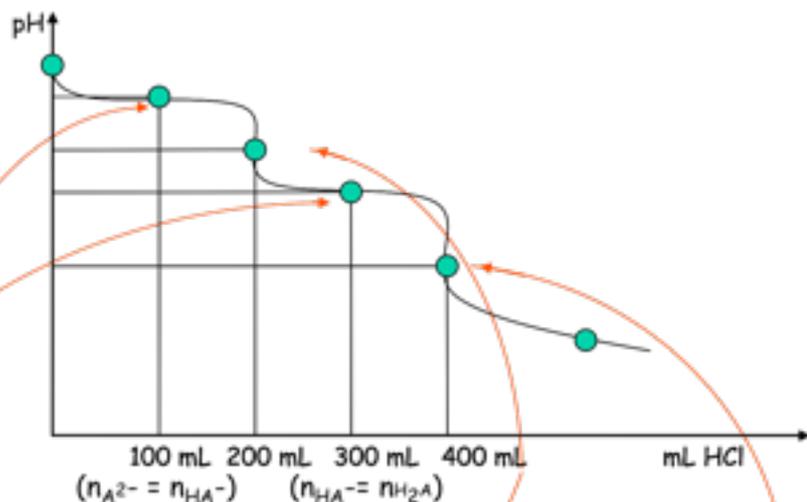
$$pH_{\text{finale}} = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log c_{HA}^{\circ}$$

Titolazione Base poliprotica con acido Fortissimo



Titolante=
HCl 0.1 M

Titolato:
200 mL A²⁻ 0.1M



$$pH_{\text{iniziale}} = 7 + \frac{1}{2} pK_{a2} + \frac{1}{2} \log c_{A^{2-}}^{\circ}$$

$$pH_{\text{I}^{\circ} \text{ Tampone } A^{2-}/HA^-} = pK_{a2}$$

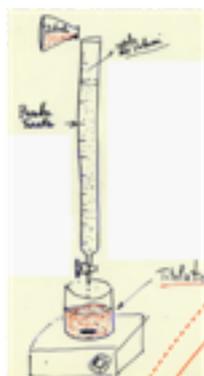
$$pH_{\text{I}^{\circ} \text{ P.E.}} = pH_{\text{anf. HA}^-} = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$$

$$pH_{\text{II}^{\circ} \text{ Tampone } HA^-/H_2A} = pK_{a1}$$

$$pH_{\text{II}^{\circ} \text{ P.E.}} = \frac{1}{2} pK_{a1} - \frac{1}{2} \log c_{HA}^{\circ}$$

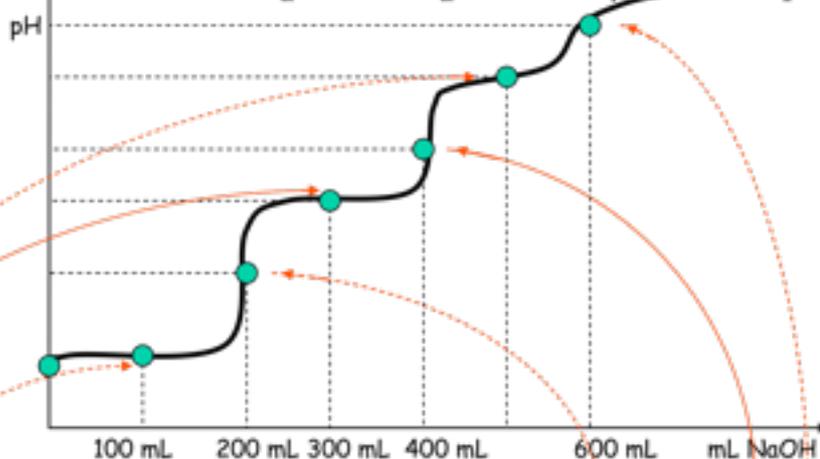
Titolazione Acido triprotico con base Fortissima

Reazione netta: $H_3A + OH^- \rightarrow H_2A^- + H_2O$ $K_{eq} = 1/K_{b1}$



Titolante:
NaOH 0.1 M

Titolato:
200 mL H_3A 0.1M



$$pH_{\text{iniziale}} = \frac{1}{2} pK_{a1} - \frac{1}{2} \log c^{\circ}_{H_3A}$$

$$pH_{\text{I}^{\circ} \text{ Tampone } H_3A/H_2A^-} = pK_{a1}$$

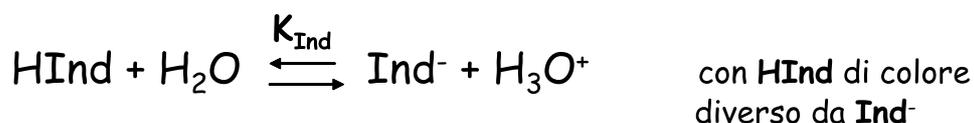
$$pH_{\text{I}^{\circ} \text{ P.E.}} = pH_{\text{anfollita } H_2A^-} = \frac{(pK_{a1} + pK_{a2})}{2}$$

$$pH_{\text{II}^{\circ} \text{ Tampone } H_2A^-/HA^{2-}} = pK_{a2} \quad pH_{\text{II}^{\circ} \text{ P.E.}} = pH_{\text{anfollita } HA^{2-}} = \frac{(pK_{a2} + pK_{a3})}{2}$$

$$pH_{\text{III}^{\circ} \text{ Tampone } HA^{2-}/A^{3-}} = pK_{a3} \quad pH_{\text{III}^{\circ} \text{ P.E.}} = 7 + \frac{1}{2} pK_{a3} + \frac{1}{2} \log c^{\circ}_{A^{3-}}$$

Indicatori Acido-Base COLORIMETRICI

Devono avere la caratteristica di cambiare colore al P.E. ovvero di segnalare il momento in cui si sono aggiunti i mL di titolante necessari per reagire con tutti gli equivalenti di titolato presenti nella soluzione da titolare ($n_{eq_{\text{titolante}}} = n_{eq_{\text{titolato}}}$).



L'indicatore viene introdotto in quantità appena sufficiente per vedere la variazione di colore, perché anch'esso viene titolato e quindi costituisce fonte di errore nella determinazione del punto equivalente.

Perché l'indicatore cambi colore al punto equivalente deve essere che la pK_a dell'indicatore abbia un valore di $pK_a \pm 1$ rispetto al pH del punto equivalente.

Dimostrazione che deve essere $pH_{P.E.} = pK_{aInd} \pm 1$

$$pH = pK_{aInd} - \log \frac{C_{HInd}}{C_{Ind^-}}$$

Se $pH = pK_{aInd}$ significa che $C_{HInd} = C_{Ind^-}$ = miscela di colori

Se $pH = pK_a - 1$ significa che $C_{HInd} = C_{Ind^-} \times 10$ = colore di HInd

Se $pH = pK_a + 1$ significa che $C_{Ind^-} = C_{HInd} \times 10$ = colore di Ind⁻

Infatti quando una specie è 10 volte più concentrata dell'altra si vede il suo colore

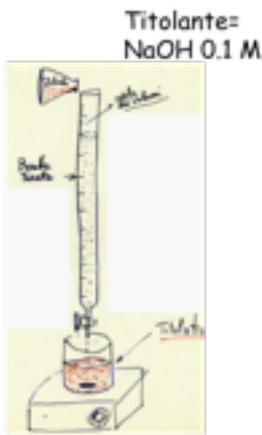
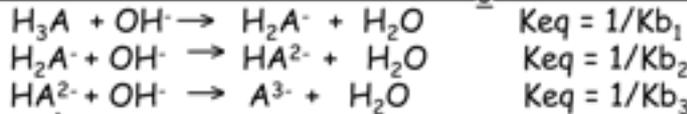
Il pH nella soluzione è dettato dalle specie presenti in soluzione e l'indicatore lo subisce. Quindi per vedere la variazione di colore al punto equivalente deve essere scelto un indicatore colorimetrico con

$$pK_{aInd} = pH_{P.E.} \pm 1$$

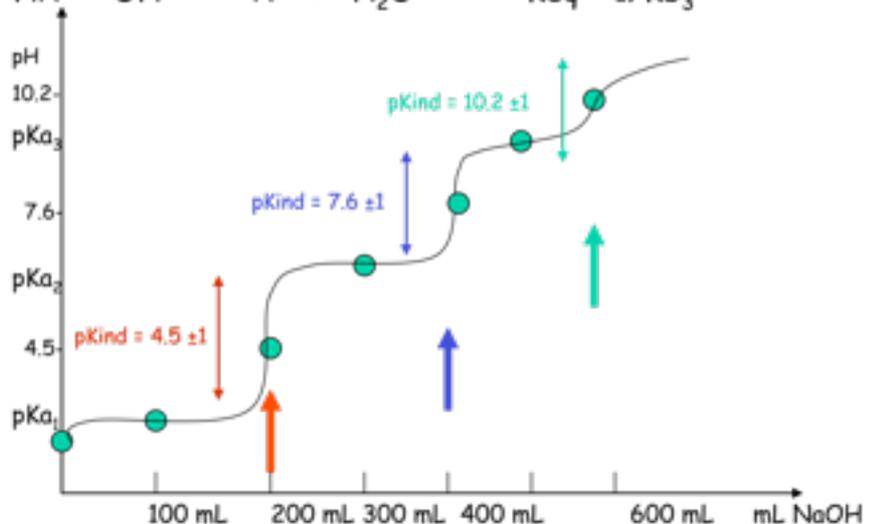
e al P.E. deve esserci un salto di pH di almeno 2 unità.

Scelta dell'indicatore nella titolazione H_3A con NaOH

Reazione netta :



Titolato:
200 mL H_3A 0.1M



$$pH_{I^\circ \text{ tampone}} = pK_{a_1}$$

$$\text{salti di pH: } I^\circ \quad pK_{a_2} - pK_{a_1}$$

$$pH_{II^\circ \text{ tampone}} = pK_{a_2}$$

$$II^\circ \quad pK_{a_3} - pK_{a_2}$$

$$pH_{III^\circ \text{ tampone}} = pK_{a_3}$$

$$III^\circ \quad \sim 12 - pK_{a_3}$$

Acidi e basi in altro solvente (es . Acido acetico)

In H₂O gli acidi HCl, HBr e HI sono completamente dissociati per cui non si può distinguere qual'è la loro forza relativa.

In acido acetico invece si!

Infatti: $\text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_2^+ + \text{Cl}^-$

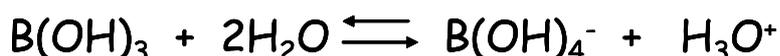
È una reazione di equilibrio con una certa K_a, *valida in acido acetico*.

L'acido acetico ha minor capacità di accettare un protone rispetto all'acqua e quindi il Cl⁻ trattiene in parte l'H⁺ comportandosi da base coniugata.

Così si può osservare che la forza dei tre acidi aumenta da: HCl < HBr < HI essendo così l'HI il più forte.

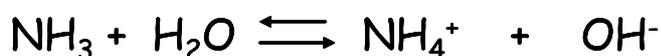
REAZIONI DI IDROLISI

Idrolisi Acida:



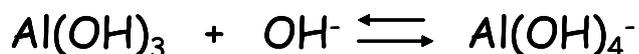
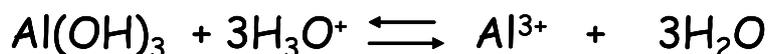
Prodotta da specie acidi di Lewis

Idrolisi Basica:



Prodotta da specie basi di Lewis

Specie Anfotera:



Specie che reagisce sia con acidi che con basi fortissime